

Cellulosische Formkörper mit funktionaler Wirkung sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft einen cellulosischen Formkörper sowie ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern nach dem Trocken-Nassextrusionsverfahren mit verbesserten und erweiterten funktionalen Wirkungen insbesondere für den Einsatz in der Medizin, Hygiene, Bekleidung, der Papierherstellung und der Verpackungsindustrie.

Die funktionale Wirkung bezieht sich dabei auf eine gleichmäßige und feindosierbare bakterizide Wirkung, insbesondere bei Wundaflagen, Sport- und Freizeitbekleidung, Krankenhaustextilien, Filter- und Verpackungspapieren.

Stand der Technik

Es ist bekannt, dass Schwermetallionen wie z. B. Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Zink- und Zirkoniumionen auf Mikroorganismen wie Bakterien, Viren, Pilze und Sporen abtötend oder wachstumshemmend wirken (Thurman et. al., CRC Crit. Rev. In Environ. Contr. 18 (4), S. 295-315 (1989)). Für eine bakterizide Wirkung sind die Silberionen von besonderem Interesse. Der entscheidende Vorteil von Silberionen gegenüber anderen bakterizid wirkenden Metallionen, wie z. B. Hg^{2+} , ist die weitestgehende Unempfindlichkeit des menschlichen Metabolismus gegenüber Silber. Die bakterizid wirkende Konzentration wird bei Silber mit 0,01 – 1 mg/l angegeben (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (5. Aufl.), VCH 1993, Volume A 24, S. 160).

Diese Wirkung der Silberionen wird seit langem in den unterschiedlichsten Anwendungen genutzt. Bei der Herstellung von textilen Fasern wird Silber z. B. galvanisch auf der Oberfläche von Polyamidseide abgelagert. Die Verarbeitung von galvanisch versilberter Polyamidseide auf Strick- und Wirkmaschinen ist problematisch, da sich an den Fadenleitoranen teilweise die Silberschicht von der Polyamidseide ablagert und damit zu häufigen Maschinenstillständen führt. Eine weitere bekannte

Möglichkeit ist das Einbringen von metallischem Silber, Silber-Zeolith oder Silberglaskeramik in die Fasermatrix von schmelzegesponnenen Fasern wie Polypropylenfasern, Polyesterfasern und Polyamidfasern (Taschenbuch für die Textil-Industrie 2003, Schiele & Schön Berlin, S. 124 ff).

5

Auch für Acrylfasern wurde der Einsatz von Silber-Zeolith und Silberglaskeramik vorgeschlagen. Auch cellulose Fasern mit bakteriostatischen oder bakteriziden Eigenschaften sind am Markt. Durch Inkorporieren von Triclosan (2,4,4-Trichloro(II)-hydroxyphenyläther) in cellulose Fasern erhält man eine permanent 10 bakteriostatische Faser (ITB International Textile Bulletin 3/2002). Diese Substanz ist wirksam gegen Bakterien, die üblicherweise auf der Haut vorkommen, einschließlich krankheitserregender Staphylococcus-Arten.

In der DE 10 140 772 wird ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern 15 mit inkorporierten Algen beschrieben. Die Formkörper sind in der Lage, aus schwermetallhaltigen Medien Metalle zu adsorbieren. Die schwermetallbeladenen Formkörper können als antibakterielles und/oder fungizides Material verwendet werden. Der Gehalt dieser cellulosischen Formkörper an adsorbierten Schwermetallen ist mindestens mit etwa 70 mg/kg, bezogen auf das Gesamtgewicht des cellulosischen 20 Formkörpers, angegeben.

Es wird weiter ausgeführt, dass durch Tauchen einer Faser mit einem Braunalgengehalt bezogen auf das Gewicht der Faser von 11,39 Masse-% in eine 0,05 M AgNO₃-Lösung 25 ein Silbergehalt von 1855 mg/kg Faser erreicht wurde. Da Algen Naturprodukte sind, schwanken die relativ begrenzten Bindungskapazitäten für Schwermetalle. Bei der Bindung von Schwermetallen an Algen spielen unterschiedliche Bindungsmechanismen wie Ionentausch, Komplexierung und andere nicht bekannte Reaktionen eine Rolle. Die Bindung der Schwermetalle an den Algen ist deshalb unspezifisch. Ein weiterer Nachteil dieser Faser ist, dass diese nur Kationen für eine bakterizide Wirkung nutzen können 30 und keine bakteriziden Anionen wie z. B. Benzoësäure und Sorbinsäure.

Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen cellullosischen Formkörper sowie ein Verfahren zur Herstellung von cellullosischen Formkörpern mit funktionaler Wirkung insbesondere für den Einsatz in der Medizin, Hygiene und Bekleidung bereitzustellen, der eine bakterizide Wirkung zeigt und diese insbesondere mit den Vorteilen eines atmungsaktiven Kleidungsstückes verbindet. Eine weitere Aufgabe besteht darin, die Wirkstoffe in einem textilen Depot vorzuhalten und für eine ausreichende Abgabe dieser Stoffe aus dem Depot über die Zeit zu sorgen. Die abzugebende Wirkstoffkonzentration soll regelbar sein. Des weiteren sollen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper, insbesondere Fasern und Folien, so geschaffen werden, dass sie aufgrund ihres hohen Adsorptionsvermögens an Wirkstoffen zur Herstellung als Wundauflagen, Pflaster, Hygieneartikel, Textilien, Spezialpapiere und als Verpackungsmaterial geeignet sind. Schließlich sollen Verbundstoffe aus Mischungen mit anderen Faserstoffen herstellbar sein.

Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem man cellulose Formkörper, die nach dem Trocken-Nassextrusionsverfahren ersponnen wurden und inkorporierte Ionentauscher enthalten mit kationenaktiven oder anionenaktiven Wirkstoffen belädt. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Bindungskapazität für die genannten Wirkstoffe entscheidend vom Vernetzungsgrad der Ionentauscher abhängt. So kann die Bindungskapazität für kationenaktive Wirkstoffe, wie z. B. Silber, um mehr als das Doppelte erhöht werden, wenn man Polyacrylate einsetzt, die mit einem mehrfunktionellen Vernetzer schwach vernetzt wurden.

Schwach vernetzte Ionentauscher im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ionenaustauscher die mit einem verringerten Anteil an Vernetzern versehen sind. Herkömmliche Ionenaustauscherharze weisen einen Vernetzeranteil von 4 bis 12 Gew%, bezogen auf die Masse des Austauscherharzes, auf. Schwach vernetzte Ionenaustauscher im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen einen Vernetzeranteil von 0,1 bis 2,0 Gew%, bevorzugt 0,3 bis 1,5 Gew%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,2 Gew% auf.

Schwach vernetzte Ionenaustauscherharze zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie in wässrigen Lösungen sehr stark quellen. Übliche Ionenaustauscherharze mit den oben genannten Vernetzeranteilen weisen nur geringe Quellungsgrade auf.

5

Die mit inkorporierten schwach vernetzten Kationentauschern hergestellten Fasern übertreffen mit ihrer Bindungskapazität für Silberionen die der Braunalgen nach der DE 10 140 772 um bis zum 28-fachen. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, Fasern oder Folien herzustellen, die z. B. mit kationenaktiven bakteriziden Wirkstoffen wie mit 10 Silberionen hoch beladen werden können. Eine Faser mit 15 Masse-% inkorporiertem schwach vernetzten Kationenaustauscher kann mit ca. 80 g Silber beladen werden. Silberbeladungen der Faser mit > 100 g Ag/kg Faser ist möglich bei entsprechender Erhöhung des Masseanteils des inkorporierten schwach vernetzten Kationenaus-tauschers.

15

Diese Fasern können dann durch Abmischen mit anderen Fasern, wie z. B. Baumwolle oder synthetischen Fasern auf gewünschte Silbergehalte im herzustellenden Garn gebracht werden. Diese Verfahrensweise lässt eine sehr wirtschaftliche Herstellung von bakterizid wirkenden Garnen zu.

20

Die Inkorporation von Ionenaustauschern führt jedoch mit zunehmendem Anteil in der Faser zu einem nachteiligen Einfluß auf die textil-physikalischen Parameter wie Festigkeit, Dehnung und Schlingenfestigkeit. Insbesondere Festigkeit und Schlingenfestigkeit werden mit zunehmendem Anteil an inkorporiertem 25 Ionenaustauscher in der Faser reduziert.

30

Es ist daher auch von wirtschaftlichem Interesse, mit Silber beladene Fasern zu erzeugen, die in ihren textil-physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Schlingenfestigkeit, den Eigenschaften nahe kommen, wie sie Fasern aufweisen, die keine inkorporierten Ionenaustauscher enthalten.

Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich Fasern bereitzustellen, die hinsichtlich des Silbergehaltes pro Faser einen ausreichenden Gehalt aufweisen, um eine ausreichende

bakterizide Wirkung zu zeigen, jedoch keine Nachteile hinsichtlich der textil-physikalischen Parameter zeigen. Erfindungsgemäß kann mit 0,5 bis 1,5 Masse-%, bezogen auf die Cellulosemasse der Faser, an inkorporiertem schwach vernetzten Kationenaustauscher 5000 bis 10.000 mg Ag/kg Faser an die Faser gebunden werden.

5 Derartige Fasern zeigen eine völlig ausreichende bakterizide Wirkung in den bisher bekannten Einsatzgebieten und sind in ihren textil-physikalischen Werten unmodifizierten Fasern ebenbürtig. Die Verarbeitung dieser Fasern und daraus hergestellter Garne ist auf allen Textilmaschinen möglich.

10 Setzt man anstelle der schwach vernetzten Kationentauscher Ionentauscher auf der Basis von an Acrylsäure-Divinylbenzol-Copolymer gebundenen Carboxylgruppen oder der an Styrol-Divinylbenzol-Copolymer gebundenen chelatbildendene Iminodiessigsäure wie in der DE 19 917 614 beschrieben ein, kommt man zu Fasern, die in Bezug auf ihre bakterizide Wirkung vergleichbar sind. Die
15 Aufnahmekapazität für Silberionen beträgt jedoch weniger als 50% der vorgenannten schwach vernetzten Kationentauscher.

Ein Maß für die zu erwartende bakterizide Wirkung der Fasern oder Garne ist die Gleichgewichtskonzentration der Wirkstoffe in wässrigen Lösungen wie z. B. der
20 Silberionen.

Dazu werden mit Silberionen beladene Fasern oder Garne in destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 20°C gelegt und die Gleichgewichtskonzentration der Silberionen nach 24 h gemessen. In der Tabelle 1 sind die Gleichgewichtskonzentrationen an
25 Silberionen und die Beladung der Fasern mit Silber bei Einsatz von schwach vernetzten Kationentauschern und bekannten mit Divinylbenzol vernetzten Ionentauschern dargestellt. Man erkennt, dass die Gleichgewichtskonzentration an Silberionen über der für eine bakterizide Wirkung notwendigen Konzentration von 0,01 – 1 mg/l liegt. Die Gleichgewichtskonzentration kann durch Abmischen mit anderen Faserstoffen auf die
30 jeweils erforderliche Konzentration eingestellt werden.

Tabelle 1:

Anteil Ionentauscher 7 Masse-%	Ag-Gehalt der Faser [g/kg]	Gleichgewichts-konzentration [mg/l Ag ⁺]
Ionentauscher mit -COOH-Gruppen	13,5	2,9
Ionentauscher mit chelatbildenden Gruppen	17,5	3,6
Schwach vernetzte Kationentauscher (erfindungsgemäß)	36,5	2,7

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wird bei den erfindungsgemäßen Fasern die für den antimikrobiellen Effekt notwendige Gleichgewichtskonzentration erhalten, bei
5 gleichzeitigem höheren Ag-Gehalt der Faser. Die Vorteile hieraus liegen auf der Hand.

In der Anwendung der Fasern werden die freien Ag-Ionen beständig ausgetragen, wobei
die Gleichgewichtskonzentration über die Zeit durch das in der Faser deponierte Ag
aufrechterhalten wird. Durch die erhöhte Depotwirkung der erfindungsgemäßen Fasern
10 kann somit die Gleichgewichtskonzentration über einen erhöhten Zeitraum
aufrechterhalten werden.

Inkorporiert man in die Faser einen schwach vernetzten Kationentauscher und einen
15 stark basischen Anionenaustauscher auf der Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymer
mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form, dann kann man die Fasern mit
kationenaktiven und anionenaktiven bakterizid wirkenden Ionen beladen, wie z. B. mit
Silberionen und Benzoesäure oder Sorbinsäure.

20 Damit ist es möglich, neben dem Einsatz von Silberionen die anionenaktiven Wirkstoffe
wie z. B. Benzoesäure und Sorbinsäure einzusetzen. Deren toxikologische
Unbedenklichkeit ist in vielen Arbeiten nachgewiesen und deshalb sind sie für den
direkten Einsatz in Lebensmitteln zugelassen (Wallhäuser, Sterilisation, Desinfektion,
Konservierung (4. Aufl.), Thieme 1988, S. 396). Die Verarbeitung derart ausgerüsteter
25 Fasern in der Papierherstellung oder hergestellter Folien führt zu antimikrobiell aktiven
Verpackungen für Lebensmittel.

Auch die medizinische Anwendung dieser mit Kationenaktiven Wirkstoffen funktionalisierten Fasern sind möglich. So können diese Fasern Wirkstoffe, wie z. B. Nikotin binden. Die Fasern können in Form von Pflastern verarbeitet werden und als transdermale, therapeutische Systeme Anwendung finden.

5

Die Beladung der funktionalisierten Fasern kann zweckmäßigerweise durch Tauchen in einer Lösung mit den entsprechenden Ionen geschehen. Das Tauchen kann dabei sowohl im Batchbetrieb als auch kontinuierlich erfolgen. Beim kontinuierlichen Tauchen wird vorzugsweise die geschnittene Faser in einem separaten Bad bei der
10 Nachbehandlung beladen.

Zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung und ihrer wesentlichen Eigenschaften dienen die folgenden Beispiele:

15

Beispiel 1

Einer 12 Masse-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird ein pulverförmiger schwach vernetzter Kationentauscher auf der Basis eines vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat mit einer Korngröße < 10 µm in einem Gewichtsanteil von 15 Masse-%, bezogen auf einen Celluloseanteil, zugesetzt.

20 Diese Spinnlösung wird in einem Kneter homogenisiert und bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Spinndüse mit 480 Löchern und einem Düsenlochdurchmesser von 80 µm gesponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 30 m/min. Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder geführt zur Auswaschung des N-Methylmorpholin-N-Oxides. Die Fasern werden abgeschleudert und mit 10 Liter einer 0,1 M
25 Silbernitratlösung pro kg Fasermaterial beladen. Nach der Beladung werden die Fasern geschleudert und von anhaftendem Silbernitrat freigeswaschen. Anschließend werden die Fasern bei ca. 80°C getrocknet.

30

Tabelle 2:

Feinheit	dtex	0,7
Feinheitsbezogene Reißkraft trocken	cN/tex	22,5

Dehnung trocken	%	14,8
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	7,5
Silbergehalt	g/kg Faser	80

Tabelle 2 zeigt die Faserparameter und den Silbergehalt der Faser. Eine so hoch beladene Faser hat den Vorteil, dass durch Verschneiden der Faser mit anderen textilen
5 Fasern wie z. B. Baumwolle sehr wirtschaftlich silberhaltige Garne hergestellt werden können. Bei einem Gehalt von ca. 5000 mg Ag/kg Garn kann die Silberfaser um das 16-fache verschnitten werden.

Auf diese Weise hergestellte Garne lassen sich auf Strick- und Wirkmaschinen im
10 Gegensatz zu galvanisierten Polyamidfäden sehr gut verarbeiten.

Beispiel 2

Fasern werden nach Beispiel 1 ersponnen mit einem Titer von 0,17 tex und einem
Gehalt an schwach vernetztem Kationentauscher von 6 Masse-%, bezogen auf den
15 Celluloseanteil. Diese Fasern werden nach Beispiel 1 mit Silberionen beladen. Die
Faserparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 3

Fasern werden nach Beispiel 1 hergestellt mit einem Titer von 0,5 tex und einem Gehalt
an schwach vernetztem Kationentauscher von 0,5 Masse-%, bezogen auf den
20 Celluloseanteil. Die Beladung mit Silberionen wird analog Beispiel 1 vorgenommen. Die
Faserparameter sind der Tabelle 3 zu entnehmen. In die Tabelle 3 wurde eine Faser
ohne schwach vernetzten Kationentauscher zum Vergleich aufgenommen.

25 Tabelle 3:

		Beispiel 2	Beispiel 3	Faser ohne schwach vernetzten Kationentauscher
Feinheit	dtex	0,17	0,5	0,5
Feinheitsbezogene Reißkraft trocken	cN/tex	35,8	37,6	38,1
Dehnung trocken	%	13,0	11,4	11,8

Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	8,2	9,1	9,5
Silbergehalt	g/kg Faser	36,6	4,6	-

Aus den Beispielen 1 – 3 ist zu entnehmen, dass der Silbergehalt auf der Faser mit dem Gehalt des schwach vernetzten Kationentauschers in weiten Grenzen einstellbar ist. Selbst mit 0,5 Masse-% kann noch ein hoher Silbergehalt erreicht werden. Der Einfluss
 5 von 0,5 Masse-% des schwach vernetzten Kationentauschers auf die textilen Faserparameter ist unwesentlich.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Einer Cellulosemaische in 60%-igem wässrigen N-Methylmorpholin-N-Oxid wird eine
 10 wässrige Suspension eines schwachsauren makroporösen Kationentauschers auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit chelatbildenden Iminodiessigsäure-Gruppen in einer solchen Konzentration zugegeben, dass die ersponnenen Fasern einen Gehalt von 6 Masse-% bezogen auf den Celluloseanteil enthalten. Die Fasern werden nach dem Ausspinnen gewaschen und wie im Beispiel 1 beschrieben mit
 15 Silberionen beladen. Tabelle 4 enthält die Faserparameter.

Tabelle 4:

		Beispiel 4	Beispiel 5
Feinheit	dtex	0,5	0,5
Feinheitsbezogene trocken	Reißkraft cN/tex	31,2	30,9
Dehnung trocken	%	14,2	13,5
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	9,1	8,5
Silbergehalt	g/kg Faser	17,5	13,6

20

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Arbeitet man analog Beispiel 4 und gibt der Maische 6 Masse-% eines schwachsauren makroporösen Kationentauschers auf der Basis von vernetztem Polyacrylat in der Natrium-Form zu, so dass in der ersponnenen Faser 6 Masse-% Ionentauscher bezogen

auf den Celluloseanteil enthalten sind, wäscht diese Faser und belädt sie mit Silberionen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man eine Faser mit 13,6 g Ag/kg Faser. Am Beispiel 5 wird überraschend deutlich, dass der Ionentauscher auf Polyacrylatbasis weniger als die Hälfte an Silberionen aufnimmt als der schwach vernetzte
 5 Kationentauscher auf Polyacrylatbasis. Die Steigerung der Bindungskapazität um mehr als 100% bringt deutliche technologische und wirtschaftliche Vorteile dadurch, dass mit geringen Mengen schwach vernetzten Kationentauschern in der Faser die textil-physikalischen Parameter kaum beeinflusst werden, andererseits durch die hohe Aufnahme an Silberionen durch das Verschneiden mit anderen Fasern sehr
 10 wirtschaftlich gearbeitet werden kann.

Beispiel 6

Fasern mit schwach vernetzten Kationentauschern sowie herkömmlichen Ionenaustauschen nach dem Stande der Technik, hergestellt nach den Beispielen 1 bis
 15 5 wurden mit Silber-, Kupfer (II)- und Zinkionen beladen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5:

Faser inkorporiert mit	Metallgehalt g/kg Faser		
	Kupfer	Silber	Silber/Zink
20 Masse-% Ionentauscher nach Beispiel 4 (Vergeleichsbeispiel)	23,7	57,1	23,9 / 27,5
20 Masse-% Ionentauscher nach Beispiel 5 (Vergeleichsbeispiel)	11,5	41,7	36,4 / 24,5
15 Masse-% schwach vernetzte Kationentauscher wie in Beispielen 1 bis 3	25,5	85,8	59,5/30,5 -

20 Fasern beladen mit Kupferionen, Silberionen oder mit einer Kombination aus Silber- und Zinkionen können als bakterizide Fasern eingesetzt werden.

Beispiel 7

25 Einer 11 Masse-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird eine Suspension eines schwach vernetzten Kationentauschers auf der Basis eines

vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat und eines stark basischen Anionentauschers auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form in 85%-igem N-Methylmorpholin-N-Oxid in einer solchen Konzentration zugegeben, dass die Spinnlösung 11 Masse-% Cellulose und bezogen auf den Celluloseanteil 8 Masse-% des schwach vernetzten Kationentauschers und 8 Masse-% des Anionentauschers enthält. Nach dem Homogenisieren wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 mit einem Titer von 0,5 tex versponnen. Die Fasern haben eine Festigkeit von 26,3 cN/tex, eine Dehnung von 12,1% und eine feinheitsbezogene Schlingenreißkraft von 8,6 cN/tex.

10

Die Silberbeladung liegt bei 52,4 g Silber/kg Faser und die Beladung mit Benzoat bei 16,6 g Benzoat/kg Faser. Diese Fasern besitzen eine sehr starke bakterizide Wirkung. Das Beispiel zeigt die Eignung der erfindungsgemäßen Fasern zur kombinierten Anwendung mit Anionenaustauschern und Kationenaustauschern beladenen Fasern 15 nach dem Stande der Technik.

Beispiel 8

Erfindungsgemäße Ionentauscherfasern oder -folien mit inkorporierten Kationentauschern hergestellt nach Beispiel 2 werden mit Nikotin beladen. Die 20 beladenen Fasern oder Folien werden gewaschen und getrocknet. Diese Fasern oder Folien können zu textilen Depots verarbeitet werden und als transdermale, therapeutische Systeme zur Anwendung kommen.

25

Beispiel 9

Fasern, nach Beispiel 1 hergestellt, wurden auf ihre bakterizide Wirkung in Anlehnung an die European Pharmacopoeia (EP 2002), Chapter 2.6.12, Bioburden determination geprüft.

30 Geprüft wurden Papiere, die Fasern nach Beispiel 1 enthalten, in einer Menge, dass eine Abstufung der Silbergehalte im Papier vorlagen von 190 mg Ag/kg, 760 mg Ag/kg und 3800 mg Ag/kg Papier. Die Prüfung wurde an folgenden Mikroorganismen vorgenommen (Tabellen 6 – 9):

	Pseudomonas aeruginosa	ATCC 9027
	Staphylococcus aureus	ATCC 6538
5	Bacillus subtilis spores	ATCC 6633
	Fusarium solani spores	ATCC 36031.

Tabelle 6 - Pseudomonas aeruginosa

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	6.9×10^4	7.8×10^4	5.9×10^5	4.5×10^4
190 mg Ag/kg	8.9×10^4	4.5×10^3	77	<10
760 mg Ag/kg	7.7×10^4	1.3×10^3	<10	<10
3800 mg Ag/kg	8.7×10^4	3.3×10^2	<10	<10

Tabelle 7 - Staphylococcus aureus

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	1.1×10^5	1.2×10^5	1.4×10^5	9.6×10^4
190 mg Ag/kg	1.3×10^5	1.1×10^5	4.6×10^3	36
760 mg Ag/kg	1.4×10^5	8.8×10^4	4.8×10^3	<10
3800 mg Ag/kg	1.2×10^5	4.9×10^4	1.1×10^3	<10

10

Tabelle 8 - Fusarium solani spores

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	1.6×10^5	1.7×10^5	1.6×10^5	1.7×10^5
190 mg Ag/kg	1.6×10^5	1.2×10^5	1.0×10^4	<10
760 mg Ag/kg	1.2×10^5	7.8×10^4	7.3×10^3	<10
3800 mg Ag/kg	1.6×10^5	8.8×10^4	1.4×10^3	<10

Tabelle 9 - Bacillus subtilis spores

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	1.3×10^5	1.2×10^5	1.2×10^5	1.3×10^5
190 mg Ag/kg	1.1×10^5	9.5×10^4	9.7×10^4	1.6×10^4
760 mg Ag/kg	1.2×10^5	1.1×10^5	8.4×10^4	1.7×10^4
3800 mg Ag/kg	1.3×10^5	8.8×10^4	7.7×10^4	1.1×10^4

15

Alle Messergebnisse der Keimzahlen der Tabellen 6 bis 9 sind mit einem Messfehler von 10% behaftet.

Die Vergleichsprobe war ein Papier ohne silberhaltige Fasern. Für alle Testkeime konnten Abhängigkeiten der mikrobioziden Wirkung im Hinblick auf Einwirkungsdauer und Konzentration der Silberbeladung nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß zeigten 5 die *Bacillus subtilis* spores die größte Resistenz. Aber auch bei diesen konnte eine Absenkung der Keime erzielt werden.

Beispiel 10

Fasern, hergestellt nach Beispiel 1, wurden mit Baumwolle zu Strumpfgarn mit einem 10 Titer Nm 68/1 und einem Silbergehalt von 1300 mg Ag/kg Garn versponnen. Aus diesem Garn wurde ein Strickschlauch gefertigt und auf bakterizide Wirkung geprüft (Probe 31444083). Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an SN195924. Der Testorganismus war *Lactobacillus brevis* DSM 20054. Als Kontrollprobe wurde ein nicht antimikrobiell ausgerüstetes Baumwollgewebe eingesetzt (Tabelle 10). Es wurden jeweils 5 15 Messungen anhand des gleichen Probenmaterials sowie der Kontrollprobe durchgeführt.

Tabelle 10 - Ergebnisse der Prüfung der antibakteriellen Wirkung im Keimträgerversuch am Prüfkeim *Lactobacillus brevis*.

Probenbezeichnung	lg KBE nach x Stunden Kontaktzeit					AE-Werte		Bewertung
	0	0-Mittelwert	2	6	24	AE6	AE24	
Kontrolle 1	7,0	6,9	7,3	8,0	9,3	-1,1	-2,4	
Kontrolle 2	6,8		7,2	8,0	9,3	-1,1	-2,4	
Kontrolle 3	7,0		7,3	8,0	9,3	-1,1	-2,4	
Kontrolle 4	7,0		7,0	8,0	9,4	-1,1	-2,5	
Kontrolle 5	6,7		6,9	8,1	9,2	-1,2	-2,3	
3144408.1	6,9	6,9	6,2	3,0	4,2	3,9	2,7	+
3144408.2	6,9		6,4	3,5	6,1	3,4	0,8	+
3144408.3	6,9		6,2	4,5	4,0	2,9	2,9	+
3144408.4	7,0		6,2	3,0	6,2	3,0	0,7	+
3144408.5	7,0		6,1	3,5	6,2	3,4	0,7	+

20

KBE = Zahl der koloniebildenden Einheiten des Testbakteriums

AE = antimikrobieller Effekt

Bewertungskriterien:

Der 24-Stunden-Wert der Wachstumskontrolle (Kontroll-, bzw. Standardgewebe) muss mindestens um zwei Zehnerpotenzen über dem Anfangswert liegen ($AE < -2$). Eine antimikrobielle Wirkung ist dann gegeben, wenn ein KBE-Wert höchstens 0,5 dekadische Logarithmen über dem Mittelwert der KBE-Werte zur Nullkontaktzeit liegt, d.
5 h. $AE_{5,24} > -0,5$ ist.

Die Wirkung einer antimikrobiellen Ausrüstung ist gegeben, wenn für den Testkeim wenigstens 4 von 5 KBE-Einzelwerte jeder Kontaktzeit antimikrobielle Wirkung zeigen. Diese Anforderungen erfüllt nach den Testergebnissen die Probe Nr.: 3144408:
10 Strickschlauch.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit funktionaler Wirkung, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulische Fasern oder Folien mit inkorporierten Ionentauschern mit bakterizid wirkenden Metallionen und/oder ionischen pharmazeutischen Wirkstoffen derart belädt, dass sich ein Depot dieser Wirkstoffe in der Faser aufbaut und das dieses bei der Anwendung dieser Fasern und Folien in wässrigen Lösungen, die Wirkstoffe über die Zeit in Höhe der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration wieder abgibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass schwach vernetzte Ionentauscher eingesetzt werden, die in wässrigen Lösungen quellen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallionen Silberionen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallionen weitere bakterizid wirkende Metallionen verwendet werden, insbesondere Kupfer-, Quecksilber-, Zirkon- oder Zinkionen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen pharmazeutischen Wirkstoffe anionenaktive Wirkstoffe sind, insbesondere Benzoësäure oder Sorbinsäure.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffkonzentration im Bereich von 0,005 bis >100 g Wirkstoff/kg Formkörper liegt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die mit Wirkstoff beladenen Fasern mit textilen Fasern abmischt und zu Flächengebilden verarbeitet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die textilen Fasern ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Baumwolle, Wolle, Polyesterfasern, Polyamidfasern, Polyacrylfasern, Polypropylenfasern und cellulösische Regeneratfasern.
9. Cellulosischer Formkörper mit funktionaler Wirkung, dadurch gekennzeichnet, das Ionenaustauscher inkorporiert sind, wobei der Ionenaustauscher mit bakterizid wirkenden Metallionen und/oder ionischen pharmazeutischen Wirkstoffen beladen ist, und weiterhin das der Formkörper die Metallionen und/oder Wirkstoffe in wässrigen Lösungen über die Zeit in Höhe der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration abgibt.
10. Cellulosischer Formkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauscher ein schwach vernetzter Ionenaustauscher ist.
11. Cellulosischer Formkörper nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallionen wenigstens teilweise Silberionen sind.
12. Flächengebilde enthaltend wenigstens einen Anteil an cellulosischen Formkörpern nach einem der Ansprüche 9 bis 11
13. Flächengebilde nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe ein Papier, eine Wursthülle oder eine Vliesauflage ist.